

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/10

C09J175/04 C08G 18/12

C08G 18/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199966.7

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111552C

[22] 申请日 1996. 12. 30 [21] 申请号 96199966.7

[30] 优先权

[32] 1996. 1. 11 [33] US [31] 08/585,143

[32] 1996. 1. 11 [33] US [31] 08/585,223

[86] 国际申请 PCT/US96/20816 1996. 12. 30

[87] 国际公布 WO97/25360 英 1997. 7. 17

[85] 进入国家阶段日期 1998. 8. 11

[71] 专利权人 爱赛克斯特种产品公司

地址 美国密歇根州

共同专利权人 陶氏化学公司

[72] 发明人 S·S·布哈特 S·D·里茨克

D·K·霍夫曼

[56] 参考文献

CN1086242A 1994. 05. 04 C09J175/04

US4118376A 1978. 10. 03 C08G18/00

US4780520A 1988. 10. 25 C08G18/30

US5015321A 1991. 05. 14 C09J4/04

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 单组分可固化聚氨酯粘合剂

[57] 摘要

本发明是一种单组分粘合剂组合物, 包含: A)
i) 游离异氰酸酯含量为 0.8 - 2.2% 的异氰酸酯官能
化聚氨酯预聚物及包括包封在涂敷材料内的异氰酸
酯官能化聚氨酯预聚物的固化剂的颗粒; 或 ii) 包括
一种或多种多异氰酸酯、平均含有一个以上异氰酸
酯反应性结构部分的一种或多种化合物和分散体三
醇的反应产物的预聚物, 该分散体三醇基于分散体
含有 10 - 60wt% 的粒度为 5 - 50 微米且不与异氰酸
酯反应活性结构部分和多异氰酸酯反应的有机聚合
物颗粒; 其中预聚物的游离异氰酸酯含量为 0.8 -
2.2%; 和 B) 能够催化异氰酸酯结构部分与异氰酸
酯反应性结构部分的反应的催化剂。 在又一个实施
方案中, 本发明是将两基底粘结在一起的方法, 包
括让本发明粘合剂组合物与至少一个基底接触, 然
后在所施加的粘合剂固化之前让基底沿着已施过粘
合剂的基底部分相互接触, 然后让粘合剂固化和使
基底粘结在一起。

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种单组分粘合剂组合物, 包括:

(A) 具有游离异氰酸酯含量为 0.8-2.2wt% 和粘度为 3000-20000 厘泊的异氰酸酯官能化预聚物, 其中该预聚物包括:

i) 一种或多种多异氰酸酯,

ii) 基于预聚物重量的 10 - 30wt% 的二醇; 基于预聚物重量的 15-40wt% 的三醇; 基于预聚物重量的 9-18wt% 的分散体三醇, 该分散体三醇基于分散体醇重量含有 10-60wt% 的粒度为 10 - 50 微米的有机聚合物颗粒, 其中三醇的分子量为 4000 - 8000 和羟值为 15 - 75;

(B) 能够催化异氰酸酯结构部分与异氰酸酯反应性结构部分的反应的催化剂;

(C) 任选地, 一种或多种多异氰酸酯。

2. 根据权利要求 1 的单组分粘合剂, 其中催化剂包括羧酸铋和二吗啉代二乙基醚或烷基取代的二吗啉代二乙基醚中之一的混合物。

3. 根据权利要求 2 的单组分粘合剂, 其中粘合剂进一步包括用于包封在涂敷材料内的异氰酸酯官能化预聚物的固化剂。

4. 根据权利要求 3 的单组分粘合剂, 其中固化剂是多元醇、水、含有噁唑烷结构部分的潜在交联剂或其混合物。

5. 根据权利要求 3 的单组分粘合剂, 其中涂敷材料是石油衍生而来的链烷烃蜡, 聚乙烯蜡, 聚乙烯 - 链烯烃共聚物, 含羟基或羧基的氧化的烃类蜡, 聚酯, 聚酰胺或其混合物。

6. 根据权利要求 2 的单组分粘合剂, 其中催化剂包括辛酸铋和二吗啉代二乙基醚。

7. 根据权利要求 3 的单组分粘合剂, 包括:

1) 55 - 80 重量份的预聚物;

2) 15 - 40 重量份的增强填料;

3) 1 - 20 重量份的粘土;

4) 0.1-5.0 重量份的催化剂;

- 5) 5-45 重量份的增塑剂; 和
 - 6) 0.1-10 重量份的包封的固化剂的颗粒;
- 其中该粘合剂含有 100 重量份。

8. 一种将两基底粘结在一起的方法, 该方法包括将粘合剂与至少一个基底接触和将基底与设置在基底之间的粘合剂组合物接触在一起, 以及使粘合剂固化和使基底粘结在一起, 其中所述粘合剂组合物包括:

(A) 具有游离异氰酸酯含量为 0.8-2.2wt% 和粘度为 3000-20000 厘泊的异氰酸酯官能化预聚物, 其中该预聚物包括:

- i) 一种或多种多异氰酸酯,
- ii) 基于预聚物重量的 10-30wt% 的二醇; 基于预聚物重量的 15-40wt% 的三醇; 基于预聚物重量的 9-18wt% 的分散体三醇, 该分散体三醇基于分散体醇重量含有 10-60wt% 的粒度为 10-50 微米的有机聚合物颗粒, 其中三醇的分子量为 4000-8000 和羟值为 15-75;

(B) 能够催化异氰酸酯结构部分与异氰酸酯反应性结构部分的反应的催化剂;

(C) 任选地, 一种或多种多异氰酸酯。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中催化剂包括羧酸铋和二吗啉代二乙基醚或烷基取代的二吗啉代二乙基醚中之一的混合物。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中粘合剂进一步包括用于包封在涂敷材料内的异氰酸酯官能化预聚物的固化剂。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中固化剂是多元醇、水、含有噁唑烷结构部分的潜在交联剂或其混合物。

12. 根据权利要求 10 的方法, 其中涂敷材料是石油衍生而来的链烷烃蜡, 聚乙烯蜡, 聚乙烯-链烯烃共聚物, 含羟基或羧基的氧化的烃类蜡, 聚酯, 聚酰胺或其混合物。

13. 根据权利要求 9 的方法, 其中催化剂包括辛酸铋和二吗啉代二乙基醚。

14. 根据权利要求 10 的方法, 其中粘合剂包括:

- 1) 55 - 80 重量份的预聚物;
- 2) 15 - 40 重量份的增强填料;
- 3) 1 - 20 重量份的粘土;
- 4) 0.1-5.0 重量份的催化剂;
- 5) 5 - 45 重量份的增塑剂; 和
- 6) 0.1 - 10 重量份的包封的固化剂的颗粒;

其中该粘合剂含有 100 重量份。

15. 根据权利要求 8 - 14 中任一项的方法, 其中粘合剂包含包封在涂敷材料中的固化剂, 该方法进一步包括破坏固化剂的胶囊, 以使固化剂与预聚物接触。

16. 根据权利要求 8 - 14 中任一项的方法, 其中粘合剂在 60 分钟后显示出根据 ASTM D - 3163 测定的 30psi 或更高的搭接剪切强度, 和粘合剂表现出 6 - 15 分钟的工作时间。

单组分可固化聚氨酯粘合剂

技术领域

本申请涉及用于粘结多孔和非孔材料的单组分聚氨酯基粘合剂。该粘合剂尤其可用于将玻璃粘结于窗框，例如将挡风玻璃粘结于汽车。

背景技术

聚氨酯粘合剂组合物典型地包括至少一种氨基甲酸乙酯预聚物。用于粘结于非孔基底，如将玻璃粘结于金属的粘合剂是众所周知的。当在生产线上将玻璃安装在汽车上时，优选使用单组分可湿固化的聚氨酯粘合剂，因为在汽车组装车间中施用此类粘合剂所需要的设备不如施用双组分粘合剂所需要的设备那么昂贵。单组分聚氨酯粘合剂公开于 US 专利 4,374,237 和 4,687,533。

在汽车售后维修工业中，常常使用双组分可湿固化聚氨酯粘合剂将玻璃粘结于汽车。使用双组分聚氨酯粘合剂的原因是它们提供快速的初始固化，使得有快速的开走(drive-away)时间。双组分粘合剂需要特殊的施胶机，它在施胶之前将两组分即时按特定比例混合。与用于单组分粘合剂的施胶机相比而言，这些施胶机常常使用起来很困难且花费高。此外，双组分粘合剂的非正确施用或混合将导致差的粘附性。双组分聚氨酯粘合剂是众所周知的，US 专利 4,835,012 和 DE4,210,277。

还有，市场上需求更简单的施胶系统和更快固化的粘合剂，使得有更快的开走时间。如果粘合剂固化得太快，则在粘合剂变得太难控制而不能操作之前车窗安装者失去了将玻璃安装到窗框上并适当放置所必要的时间。工作时间被定义为施用粘合剂一直到粘合剂变得太难控制而不能操作的时间。

在美国的未来法规要求在车辆中有双保险气袋。在碰撞过程中保险气袋膨胀并对挡风玻璃施加附加的压力。联邦交通委员会法规要求挡风玻璃在高达 30mph(48KPH)的碰撞力下仍保持完好。这需要在开走时间具有增强的强度的粘合剂。为了满足这一标准，粘合剂的搭接剪切强度 - 根据 ASTM D-3163 测定 - 应该优选是 150psi(1033kPa)或更高，并在指定的开走时间内冲击能量强度为 9ft-lbs(12.2 焦耳)或更高。

发明内容

所以，所需要的是有利于更快速的开走时间，满足以上所定义的强度

和冲击要求并提供合理的工作时间使得玻璃能够合适地安装在窗框中的一种单组分聚氨酯粘合剂。还需要的是一种满足这些要求以避免双组分体系的缺点的单组分体系。

本发明提供了一种单组分粘合剂组合物，包括（A）具有游离异氰酸酯含量为 0.8-2.2wt% 和粘度为 3000-20000 厘泊的异氰酸酯官能化预聚物，其中该预聚物包括：i) 一种或多种多异氰酸酯，ii) 基于预聚物重量的 10 - 30wt% 的二醇；基于预聚物重量的 15-40wt% 的三醇；基于预聚物重量的 9-18wt% 的分散体三醇，该分散体三醇基于分散体醇重量含有 10-60wt% 的粒度为 10 - 50 微米的有机聚合物颗粒，其中三醇的分子量为 4000 - 8000 和羟值为 15 - 75；（B）能够催化异氰酸酯结构部分与异氰酸酯反应性结构部分的反应的催化剂；（C）任选地，一种或多种多异氰酸酯。

在一个实施方案中，本发明是包括以下组分的反应产物的聚氨酯预聚物：

A) 一种或多种多异氰酸酯；

B) 平均含有一个以上异氰酸酯反应性结构部分的一种或多种化合物；
和

C) 分散体三醇，它基于分散体含有 10 - 60wt% 的粒度为 5 - 50 微米且不与异氰酸酯反应性化合物和多异氰酸酯反应的有机聚合物颗粒；
其中预聚物的游离异氰酸酯含量为 0.8-2.2wt%。

在另一实施方案中，本发明是单组分粘合剂组合物，包括：

A) i) 游离异氰酸酯含量为 0.8 - 2.2wt% 的异氰酸酯官能化聚氨酯预聚物及包括包封在涂敷材料内的异氰酸酯官能化聚氨酯预聚物的固化剂的颗粒；或

ii) 包括一种或多种多异氰酸酯、平均含有一个以上异氰酸酯反应性结构部分的一种或多种化合物和分散体三醇的反应产物的预聚物，该分散体三醇基于分散体含有 10 - 60wt% 的粒度为 5 - 50 微米且不与异氰酸酯反应性化合物和多异氰酸酯反应的有机聚合物颗粒；其中预聚物的游离异氰酸酯含量为 0.8 - 2.2wt%；和

B) 能够催化异氰酸酯结构部分与异氰酸酯反应性结构部分的反应的催化剂。

在再一个实施方案中，本发明是将两基底粘结在一起的方法，该方法包括让本发明的粘合剂组合物与至少一种基底接触和在所施加的粘合剂固化之前让基底沿着已施过粘合剂的基底部分相互接触，然后让粘合剂固化和使基底粘结在一起。

在又一实施方案中，本发明是将两基底粘结在一起的方法，该方法包括让包封的固化剂颗粒破裂以使固化剂与粘合剂组合物中的预聚物接触，让本发明的粘合剂组合物与至少一种基底接触和在所施加的粘合剂固化之前让基底沿着已施过粘合剂的基底部分相互接触，然后让粘合剂固化和使基底粘结在一起。

本发明的预聚物有利于粘合剂的制备，它解决了熟练人员目前所面临

的问题。本发明的粘合剂为替换粘结于汽车上的玻璃提供合理的开走时间。该开走时间优选是施用粘合剂后的 60 分钟和更优选 30 分钟。本发明的粘合剂还提供合适的工作时间, 优选 6 - 15 分钟, 和更优选 10 - 12 分钟。另外, 在开走时间内粘合剂的搭接剪切强度和冲击能量强度优选分别是 150psi(1033kPa)或更高和更优选 250psi(1723kPa)或更高[根据 ASTM D-3163] 和 9.0ft-lbs(12.2 焦耳)或更高。此外, 消除了前面所述的与双组分粘合剂有关的许多问题。

可用于本发明中的氨基甲酸乙酯预聚物具有足以在固化后制备出交联聚氨酯但不致于高到使预聚物不稳定的平均异氰酸酯官能度。在本文中稳定性是指预聚物或从该预聚物制备的粘合剂在室温下具有至少 6 个月的储存期, 但并不说明在这段时间中粘度的提高会妨碍其应用或使用。优选地, 预聚物或从预聚物制备的粘合剂在所述时间中粘度的提高不会超过 50%。优选地, 平均异氰酸酯官能度是至少 2.2 和优选至少 2.4。低于 2.2, 预聚物交联足以达到固化粘合剂的所需强度的能力受到限制。预聚物的平均异氰酸酯官能度优选是 3.0 或更低, 和更优选 2.8 或 2.8 以下。平均异氰酸酯官能度高于 3.0, 预聚物和从预聚物制备的粘合剂会显示出不可接受的稳定性。预聚物优选具有一定的游离异氰酸酯含量, 该含量有利于从预聚物制备的粘合剂在 60 分钟后有可接受的强度和有利于预聚物的稳定性。游离异氰酸酯含量优选是 0.8wt%或更高(基于预聚物的重量), 更优选 1.0wt%或更高, 甚至更优选 1.2wt%或更高和最优选 1.4wt%或更高, 且优选 2.2wt%或更低, 甚至更优选 2.1wt%或更低和最优选 1.8wt%或更低。高于 2.2wt%, 从预聚物制备的粘合剂在 60 分钟后搭接剪切强度太低以致于无法用于预定目的并在从预聚物制备的粘合剂的固化过程中会产生发泡。低于 0.8wt%, 预聚物显示出不稳定性, 例如在 3 天内凝胶化。预聚物的重均分子量优选是 3,000 或更高, 更优选 4,000 或更高, 甚至更优选 5,000 或更高和最优选 6,000 或更高; 且优选 20,000 或更低, 更优选 15,000 或更低, 甚至更优选 10,000 或更低和最优选 8,000 或更低。预聚物优选显示出一种粘度, 该粘度有利于具有良好原始强度的可泵抽粘合剂的配制。预聚物的粘度优选是 20,000 厘泊或更低和更优选 13,000 厘泊或更低, 优选 3,000 厘泊或更高, 和更优选 6,000 厘泊或更高和最优选 8,000 厘泊或更高。粘合剂的粘度可用填料来调节, 但填料不能改进最终粘合剂的原始强度。低于 3,000 厘泊, 从预聚物制备的粘合剂将会显示出差的原始强度。高于 20,000

厘泊，预聚物将会不稳定并发生凝胶化。预聚物可通过任何合适的方法制备，如通过让平均含有一个以上，和优选至少两个异氰酸酯反应性基团的一种或多种化合物或聚合物与化学计量过量的多异氰酸酯在反应条件下反应，该条件足以形成异氰酸酯官能度和游离氰酸酯含量满足以上所讨论标准的一种预聚物。

用于制备预聚物的优选多异氰酸酯包括任何脂族，环脂族，芳脂族，杂环族或芳族多异氰酸酯，或其混合物，平均异氰酸酯官能度为至少 2.0 和当量为至少 80。多异氰酸酯的异氰酸酯官能度优选是至少 2.0，更优选至少 2.2，和最优选至少 2.3；且优选不高于 4.0，更优选不高于 3.5，和最优选不高于 3.0。也可以使用更高的官能度，但它们的使用将会导致过量的交联，得到的粘合剂太粘稠而不易处理和施用，引起固化粘合剂变得太脆并因释放出二氧化碳而导致起泡。多异氰酸酯的当量优选是至少 100，更优选至少 110，和更优选至少 120；且优选不高于 300，更优选不高于 250，和最优选不高于 200。

此类多异氰酸酯的例子包括在 WO96/21688 中公开的那些，参见第 3 页第 7-36 行，1996 年 7 月 18 日出版。优选地，多异氰酸酯是芳族或环脂族多异氰酸酯，如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，四甲基二甲苯二异氰酸酯，和最优选二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

多异氰酸酯以足以形成具有游离反应性异氰酸酯部分的高级聚氨酯预聚物的量使用。优选多异氰酸酯的用量是 5wt% 或 5wt% 以上，基于起始原料，和更优选 9wt% 或 9wt% 以上，且优选 20wt% 或 20wt% 以下，更优选 15wt% 或 15wt% 以下，和最优选 11wt% 或 11wt% 以下。

这里所使用的术语“异氰酸酯反应性化合物”包括水和平均具有一个以上和优选至少两个，且优选不多于 4 个异氰酸酯反应性结构部分的任何有机化合物，如含有活性氢部分的化合物或亚氨基官能化合物，并描述在 1996 年 7 月 18 日公开的 WO96/21688 中，参见第 3 页第 37 行—第 4 页第 9 行。

优选的异氰酸酯反应性化合物是多元醇。这里所使用的术语多元醇包括平均具有一个以上和优选至少两个，且优选不多于 4 个异氰酸酯反应性羟基部分的任何有机化合物。用于制备预聚物的优选多元醇包括，例如，聚醚多元醇，聚酯多元醇，聚(碳酸亚烷基酯)多元醇，含羟基的聚硫醚，聚合物多元醇，和它们的混合物。优选用于本发明中的聚醚多元醇公开于 1996

年7月18日公开的WO96/21688中,参见第4页第11-26行。

聚酯多元醇在现有技术中是众所周知的并可通过多元羧酸或其酸酐与多羟基醇反应来制备。优选的多元羧酸的例子包括描述在1996年7月18日公开的WO96/21688中的那些,参见第4页第29-37行。

优选的聚合物多元醇包括乙烯基单体的聚合物在连续的多元醇相中的分散体,尤其苯乙烯/丙烯腈共聚物的分散体。也可以使用是所谓的多异氰酸酯加聚(PIPA)多元醇(聚脲-聚氨酯颗粒在多元醇中的分散体)和聚脲在多元醇中的分散体(PHD多元醇)。乙烯基型的共聚物多元醇描述在例如,US专利4,390,645, 4,463,107, 4,148,840和4,574,137中。

优选地,多元醇具有的平均官能度为至少1.5,更优选至少1.8和最优选至少2.0;且优选不高于4.0,更优选不高于3.5和最优选不高于3.0。优选地,多元醇的当量是至少200,更优选至少500和更优选至少1,000;且优选不高于3,500,更优选不高于3,000和最优选不高于2,500。

优选地,多元醇是一种或多种二醇和一种或多种三醇的混合物。优选地,一种或多种多元醇是聚醚多元醇和更优选聚氧化亚烷基多元醇。然而,最优选的是氧化乙烯封端的聚氧化丙烯基多元醇,例如通过让甘油与环氧丙烷反应,然后让产物与环氧乙烷反应所制备的那些。

多元醇以足以与异氰酸酯类的绝大多数异氰酸酯基反应留下与预聚物的所需游离异氰酸酯含量对应的足够异氰酸酯基的量存在。基于预聚物,多元醇优选以25wt%或更高的量存在,更优选42wt%或更高和最优选48wt%或更高。优选地,多元醇以基于预聚物的70wt%或更低,更优选58wt%或更低,和最优选52wt%或更低的量存在。在多元醇包括二醇和三醇的混合物的实施方案中,基于预聚物,二醇的存在量优选是10wt%或更高,更优选17wt%或更高,和最优选19wt%或更高;且基于预聚物为30wt%或更低,更优选23wt%或更低和最优选21wt%或更低。在多元醇包括二醇和三醇的混合物的实施方案中,基于预聚物,三醇的存在量优选是15wt%或更高,更优选25wt%或更高,和最优选28wt%或更高;且优选基于预聚物为40wt%或更低,更优选35wt%或更低,和最优选32wt%或更低。二醇与三醇的比例经选择后达到预聚物的所需异氰酸酯官能度。

在一个优选的实施方案中,三醇能够是其中分散了有机基聚合物的颗粒的分散体三醇。有机基聚合物颗粒在选择时应要求不与异氰酸酯反应性结构部分或异氰酸酯类的异氰酸酯部分反应。优选地,颗粒包括热塑性聚

合物，橡胶改性热塑性聚合物或聚脲，分散在三醇中。有用的聚脲优选包括多胺与多异氰酸酯的反应产物。优选的热塑性聚合物是基于单亚乙烯基芳族单体的那些以及单亚乙烯基芳族单体与共轭二烯烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和/或不饱和腈类的共聚物。该共聚物能够是嵌段共聚物或无规共聚物。更优选地，分散于三醇中的颗粒包括不饱和腈类、共轭二烯烃和单亚乙烯基芳族化合物的共聚物；不饱和腈类和单亚乙烯基芳族单体的共聚物或聚脲。甚至更优选地，颗粒包括聚脲或聚苯乙烯-丙烯腈共聚物，其中聚苯乙烯-丙烯腈共聚物是最优选的。

这里能够使用的代表性单亚乙烯基芳族化合物包括苯乙烯，烷基取代的苯乙烯(例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯)和环上取代的苯乙烯(例如，乙烯基甲苯，尤其对-乙烯基甲苯，邻-乙基苯乙烯和2,4-二甲基苯乙烯)；环上取代的卤化苯乙烯类如氯代苯乙烯和2,4-二氯苯乙烯；被卤素和烷基同时取代的苯乙烯类如2-氯-4-甲基苯乙烯和乙烯基萘。一般来说，用于制备苯乙烯系聚合物树脂的优选单亚乙烯基芳族化合物是苯乙烯或苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的混合物(有利的是，该混合物含有10 - 50wt%，更优选15 - 40wt%的 α -甲基苯乙烯，基于苯乙烯和 α -甲基苯乙烯的总重)；其中苯乙烯是最优选的单亚乙烯基芳族化合物。

这里使用的优选不饱和腈类包括丙烯腈，乙基丙烯腈和甲基丙烯腈及其混合物，更为优选的是丙烯腈。在制备可用于本发明中的共聚物时，最优选使用的不饱和腈类的量将根据共聚物颗粒中所需物理和化学性能来变化。共聚物有利的是从5 - 35wt%、优选15 - 25wt%的不饱和腈类得到的，其中该重量百分数是基于聚合物的总重。

可用于嵌段共聚物中的共轭二烯烃包括含有两个连接于相邻碳原子的双键的直链和支链脂族烃类。优选的二烯烃含有4 - 6个碳原子并包括丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二烯，1,3-己二烯，2,3-二甲基丁二烯和其混合物。最优选地，此类共轭二烯烃含有4 - 5个碳原子并包括例如丁二烯，异戊二烯，顺式1,3-戊二烯，反式1,3-戊二烯和其混合物。最优选的二烯烃是丁二烯和异戊二烯。

为了制备基于苯乙烯和任选的其它不饱和化合物的共聚物，本体或本体/悬浮聚合技术相结合是最常使用的。举例性的本体聚合技术描述在US专利2,727,884和4,782,127中。制备单亚乙烯基芳族共聚单体和共轭二烯烃的嵌段共聚物的方法描述在US专利5,242,984和US5,134,968中。

在一个实施方案中，热塑性聚合物颗粒可以是橡胶改性的。一般来说这包括将弹性或橡胶状聚合物与热塑性聚合物共混。优选的橡胶状材料是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物。优选地，橡胶改性热塑性聚合物颗粒含有 15 - 25wt% 的橡胶聚合物。

三醇优选是聚醚三醇，更优选基于聚氧化亚烷基的三醇，和最优选地，三醇包括具有聚氧化乙烯端基的聚氧化丙烯链。特别优选的聚醚三醇是 1,2,3-丙三醇起始的具有聚氧化乙烯端基的聚氧化丙烯。优选地，该三醇具有分子量为 4,000 或更高，更优选 5,000 或更高和最优选 6,000 或更高。优选地，该三醇具有分子量为 8,000 或更低和更优选 7,000 或更低。低于 4,000 分子量，最终固化的粘合剂的伸长和冲击性能可能太低而不能用于预定目的。高于 8,000 分子量，从该预聚物制备的粘合剂具有太多的弹性而无法用于预定目的。三醇优选具有足够高的羟值，以使得从预聚物制备的粘合剂能够快速充分地充分固化并提供所需开放时间(open times)。如果羟值太低，则粘合剂固化得太缓慢，不能达到所需开放时间和开走时间。羟值不应高至降低从预聚物制备的固化粘合剂的伸长。优选地，三醇的羟值是 15 或更高，更优选 20 或更高，甚至更优选 30 或更高，和最优选 40 或更高。三醇的羟值优选是 75 或更低和更优选 60 或更低。

分散在三醇中的有机聚合物颗粒优选具有足够大的粒度以改进最终固化的粘合剂的冲击性能和弹性性质，但不应大到使粘合剂在 60 分钟固化后的最终强度降低的程度。优选的粒度是 10 微米或更高和更优选粒度是 20 微米或更高。粒度优选是 50 微米或 50 微米以下，更优选的粒度是 40 微米或 40 微米以下。三醇分散体含有足够量的有机聚合物颗粒，以使得粘合剂在固化后具有为预定应用所需要的足够硬度，但也不致于多到使固化粘合剂具有太多的弹性(由伸长来定义)。基于分散体，分散体优选含有 20wt% 或更高的有机聚合物颗粒，优选 30wt% 或更高和更优选 35wt% 或更高。基于分散体，分散体优选含有 60wt% 或更低的有机聚合物颗粒，优选 50wt% 或更低和更优选 45wt% 或更低。

如果存在，有机聚合物颗粒在三醇中的分散体在预聚物中的存在量为预聚物的 9wt% 或 9wt% 以上和更优选 10wt% 或 10wt% 以上，且为预聚物的 18wt% 或 18wt% 以下和更优选 12wt% 或 12wt% 以下。

在一个实施方案，有机聚合物颗粒包括聚脲，该聚脲包括多胺与多异氰酸酯的反应产物。聚脲优选不与异氰酸酯反应性结构部分或异氰酸酯部

分反应。优选的是，聚脲是通过多胺(优选二胺)与多异氰酸酯(优选二异氰酸酯)反应所制备的。聚脲和多胺被混合并在室温下立即进行反应。之后，聚脲与三醇接触，优选在高剪切条件下，以将聚脲分散于三醇中。用于制备聚脲的异氰酸酯优选是环脂族或脂族多异氰酸酯，因为使用环脂族和脂族异氰酸酯有利于聚脲的处理和稳定性。聚脲优选具有脲官能度为 8% 或 8% 以上，更优选 10% 或 10% 以上，和最优选 15% 或 15% 以上。该聚脲优选具有官能度为 40% 或 40% 以下和更优选 20 % 或 20% 以下。这里就聚脲而言所使用的官能度是指在聚脲中存在的脲基的 wt%。

本发明的聚氨酯预聚物进一步可包括增塑剂。用于预聚物中的增塑剂是在聚氨酯粘合剂应用中常用的增塑剂并且对于本技术领域中的熟练人员来说是众所周知的。增塑剂的存在量足以将预聚物分散于最终的粘合剂组合物中。可以在预聚物的制备过程中或在粘合剂组合物的配制过程中将增塑剂加入到粘合剂中。增塑剂优选以预聚物配方(预聚物加上增塑剂)的 1wt% 或 1wt% 以上的量存在，更优选 18wt% 或 18wt% 以上和最优选 22wt% 或 22wt% 以上。优选地，增塑剂以预聚物配方的 32wt% 或 32wt% 以下和更优选 25wt% 或 25wt% 以下的量存在。

聚氨酯预聚物可通过任何合适的方法，如本体聚合和溶液聚合来制备。制备预聚物的反应是在无水条件下进行的，优选在惰性气氛如氮气氛围下，以防止大气中的水分使异氰酸酯基团交联。聚氨酯预聚物优选通过无催化剂存在下让带有异氰酸酯反应性结构部分的化合物或聚合物接触并将混合物加热至 45 °C 或 45 °C 以上，更优选 48 °C 或 48 °C 以上来制备。混合物被加热至 55 °C 或 55 °C 以下，更优选 49 °C 或 49 °C 以下的温度。然后将多异氰酸酯加入到混合物中，将混合物混合，以便将多异氰酸酯均匀地分散于反应混合物中。之后，添加聚氨酯催化剂。在添加催化剂之后，一般会放热，放热峰优选是 58 °C 或 58 °C 以上和更优选 60 °C 或 60 °C 以上。放热峰优选是 70 °C 或 70 °C 以下和更优选 65 °C 或 65 °C 以下。高于 70 °C，反应混合物会凝胶化。之后，在放热过后(即温度下降)可以添加增塑剂以稀释反应物和骤冷反应。反应进行的程度应使得所有游离异氰酸酯反应性结构部分与异氰酸酯部分反应。反应混合物优选含有标准聚氨酯催化剂，如 1994 年 4 月 28 日公开的 WO94/09046 所公开的，参见第 6 页第 30 - 34 行。催化剂的用量一般是被催化混合物的 0.005 - 5wt%，取决于异氰酸酯的性质。异氰酸酯基与异氰酸酯反应性基团的相对比例应该使所得到的预

聚物没有游离异氰酸酯反应性基团，因为这类基团将过早地反应。异氰酸酯基与异氰酸酯反应性基团的比例优选使得发生合理的前期反应(advancement)。异氰酸酯基与异氰酸酯反应性基团的当量比优选是 1.2 或 1.2 以上，更优选 1.4 或 1.4 以上。该当量比不应该低到妨碍异氰酸酯反应性结构部分的完全反应。异氰酸酯基与异氰酸酯反应性基团的当量比优选是 2.0 或 2.0 以下和最优选 1.6 或 1.6 以下。

在一个实施方案中，粘合剂组合物含有颗粒，该颗粒包括包封在涂敷材料内的异氰酸酯官能化聚氨酯预聚物的固化剂。该颗粒用作潜在固化体系。当从涂敷材料中释放出固化剂时，固化剂会加速粘合剂的固化，这样会获得所需性能。颗粒具有的尺寸应在破裂后释放出固化剂，但也不应大到使保留在粘合剂中的残余涂敷材料干扰固化粘合剂的粘附或粘结强度。颗粒的平均粒度优选是 10 微米或 10 微米以上，更优选 700 微米或 700 微米以上和最优选 1000 微米或 1000 微米以上。颗粒的平均粒度优选是 2100 微米或 2100 微米以下，更优选 1400 微米或 1400 微米以下和最优选 1200 微米或 1200 微米以下。

颗粒含有多异氰酸酯官能化聚氨酯预聚物的固化剂。能够固化该预聚物的任何物质可用作固化剂，此类物质是以上所定义的异氰酸酯反应性物质。优选地，可用作固化剂的异氰酸酯反应性化合物是多元醇，水，含有至少一个噁唑烷结构部分的潜在交联物质或它们的混合物。优选的固化剂是短链多元醇，如常常用作以上所述的聚醚多元醇的起始剂的那些，水，含有至少一个噁唑烷结构部分的潜在交联物质或它们的混合物。潜在交联物质的例子包括在 US 专利 4,396,681，3,743,626，4,118,376，4,192,937 和 5,235,062 中描述的那些。在一个实施方案中，此类潜在交联剂包括双噁唑烷，为二异氰酸酯与羟烷基取代的噁唑烷酮如 N-羟乙基噁唑烷酮的反应产物。优选的异氰酸酯是环脂族和脂族异氰酸酯类如六亚甲基二异氰酸酯。优选的含噁唑烷酮的化合物是以 Hardener OZ 购自 Mobay 的商品，它是 1,6-己烷二基双-氨基甲酸双(2-(2-(1-甲基乙基)-3-噁唑烷基)乙基)酯。更优选，固化剂是水，二甘醇，丁二醇，双噁唑烷如 Hardener OZ 或它们的混合物。

涂敷材料相对于固化剂、优选预聚物为不容性，并优选具有熔点为 40 °C - 200 °C。涂敷材料更优选是石油衍生而来的链烷烃蜡，聚乙烯蜡，聚乙烯-链烯烃共聚物，含羟基或羧基的氧化的烃类蜡，聚酯，聚酰胺或它们

的混合物。最优选地，涂敷材料是石油衍生而来的链烷烃蜡，聚乙烯-链烷烃共聚物，或聚乙烯蜡或它们的混合物。优选的聚乙烯蜡优选具有重均分子量为 500，更优选 1000 至 3000，更优选 2000 道尔顿。这些蜡例如有 PolywaxTM 500，PolywaxTM 1000，和 PolywaxTM 2000，或它们的共混物，更优选 PolywaxTM 1000 和 PolywaxTM 2000 的 75:25 共混物。(Polywax 是 Petrolite Corporation 的商标)。

通过使用 US 专利 3,389,194 中公开的装置将固化剂包封。固化剂通过中心管泵出和涂敷材料通过喷嘴的环管泵出，使得在载体流体中挤出了被包封在涂敷材料壳中的固化剂的流体棒。随后将棒破碎成一个个的颗粒。颗粒沿着载体管路传输以使涂敷材料硬化。在筛子上收集颗粒。涂敷材料的优选载体流体是水。应该选择涂敷材料和载体流体的温度，使涂敷材料配制料可以泵抽和挤出。在冷却过程中，颗粒与冷却流体如水接触，后者所处温度可使涂敷材料固化。涂敷材料在与载体流体接触之前可以单独加热，优选加热到使它变为液体的温度。

此外，通过以下操作程序可制备颗粒：a) 在足以使涂敷材料熔化的温度下将固化剂分散于涂敷材料中；b) 形成有固化剂散布在涂敷材料中的液滴和 c) 冷却液滴使涂敷材料固化。任意性地，该方法可进一步包括 d) 让液滴与溶解固化剂但不溶解涂敷材料的溶剂接触，这样从涂敷材料的表面上除去固化剂。这一方法描述在 1996 年 4 月 4 日公开的 WO96/09883 中，参见第 2 页第 26 - 30 行和第 4 页第 5 - 23 行。在一个优选实施方案中，散布了固化剂的涂敷材料的固化颗粒被收集下来，并与可溶解固化剂但不溶解涂敷材料的溶剂接触，该溶剂描述在 1996 年 4 月 4 日公开的 WO96/09883 中，参见第 4 页第 23 - 35 行。

固化剂在颗粒中的浓度优选是 1wt% 或 1wt% 以上，更优选 20wt% 或 20wt% 以上和最优选 25wt% 或 25wt% 以上。固化剂在颗粒中的浓度优选是 70wt% 或 70wt% 以下，更优选 65wt% 或 65wt% 以下，甚至更优选 50wt% 或 50wt% 以下，和最优选 45wt% 或 45wt% 以下，基于固化剂和涂敷材料的总重。

聚氨酯预聚物以足够的量存在于粘合剂组合物中，使得当所得粘合剂固化时基底能够被粘结在一起。优选地，如此形成的粘结体的搭接剪切强度在 60 分钟后和更优选在 30 分钟后是 30psi(206kPa) 或更高。优选地，聚氨酯预聚物以粘合剂组合物的 55wt% 或更高，更优选 60wt% 或更高和最

选 69wt%或更高的量存在。优选地，聚氨酯预聚物以粘合剂组合物的 80wt%或更低，更优选 75wt%或更低，和甚至更优选 70wt%或更低的量存在。

含有固化剂的颗粒在粘合剂组合物中的存在量足以达到所需开放时间。优选地，基于粘合剂组合物的重量，粘合剂组合物含有 0.1wt%或更高量的颗粒，更优选 0.3wt%或更高和最优选 0.7wt%或更高。基于粘合剂组合物的重量，粘合剂组合物优选含有 10wt%或 10wt%以下的颗粒，更优选 5.0wt%或 5.0wt%以下，和最优选 2.0wt%或 2.0wt%以下。

本发明的粘合剂可用本技术领域已知用于粘合剂组合物中的填料和添加剂来配制。通过添加此类材料，能够改进物理性能如粘性流动速率。然而，为了防止聚氨酯预聚物的水分敏感性基团的过早水解，在混合之前填料应该彻底干燥。

本发明粘合剂的任选组分包括增强填料。此类填料对于本技术领域熟练人员来说是众所周知的并包括炭黑，二氧化钛，碳酸钙，表面处理过的硅石，氧化钛，煅制硅石，和滑石。优选的增强填料包括炭黑。在一个实施方案中，可以使用一种以上的增强填料，其中一种是炭黑，足够量的炭黑可用来为粘合剂提供所需黑色。增强填料以足以提高粘合剂强度和为粘合剂提供触变性能的量使用。优选地，增强填料的存在量是粘合剂组合物的 1 重量份或更多，更优选 15 重量份或更多和最优选 17 重量份或更多。优选地，增强填料的存在量是粘合剂组合物的 40 重量份或更低，更优选 25 重量份或更低和最优选 23 重量份或更低。

粘合剂组合物中任选的材料是粘土。可用于本发明中的优选粘土包括高岭土，表面处理过的高岭土，煅烧高岭土，硅酸铝和表面处理过的无水硅酸铝。粘土能够以有利于配制可泵抽粘合剂的任何形式使用。粘土优选是粉末，喷雾干燥的珠粒或细磨的颗粒形式。粘土能够以粘合剂组合物的 0 重量份或更多，更优选 1 重量份或更多和甚至更优选 6 重量份或更多的量使用。粘土优选以粘合剂组合物的 20 重量份或更低和更优选 10 重量份或更低的量使用。

本发明的粘合剂组合物进一步可包括已知在水分存在下促进聚氨酯固化的一种或多种催化剂。优选的催化剂包括金属盐类，如羧酸锡，有机硅钛酸酯，钛酸烷基酯，羧酸铋，和二吗啉代二乙基醚或烷基取代的二吗啉代二乙基醚。优选的催化剂是辛酸铋，二吗啉代二乙基醚和(二-(2-(3,5-二甲

基吗啉代)乙基))醚。当使用时此类催化剂优选以基于粘合剂组合物重量为 0 重量份或更多,更优选 0.1 重量份或更多,甚至更优选 0.2 重量份或更多,和最优选 0.4 重量份或更多的量使用。此类催化剂优选以基于粘合剂组合物重量为 5 重量份或更低,更优选 1.75 重量份或更低,甚至更优选 1 重量份或更低和最优选 0.6 重量份或更低的量使用。

本发明的粘合剂组合物进一步可包括增塑剂以使流变性能改进到所需稠度。此类物质应该无水,对异氰酸酯基呈现惰性和与聚合物相容。合适的增塑剂在本技术领域是众所周知的并且优选的增塑剂包括邻苯二甲酸烷基酯类如邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯,以“HB-40”购买到的部分氢化萜烯,磷酸三辛基酯,环氧增塑剂,甲苯-磺酰胺,氯代链烷烃,己二酸酯类,蓖麻油,甲苯和烷基萘类。在粘合剂组合物中增塑剂的量是可以达到所需流变性能和足以将催化剂分散于体系中的量。这里所公开的量包括在预聚物的制备过程中和在粘合剂的配混过程中所添加的量。增塑剂优选以基于粘合剂组合物重量为 0 重量份或更多,更优选 5 重量份或更多和最优选 10 重量份或更多的量用于粘合剂组合物中。该增塑剂优选以基于粘合剂组合物总量为 45 重量份或更低,和更优选 40 重量份或更低的量使用。

本发明的粘合剂进一步可包括稳定剂,用来保护粘合剂组合物不受水分的影响,从而抑制异氰酸酯在粘合剂配制剂中的前期反应和过早交联。包括在此类稳定剂中的是丙二酸二乙基酯和烷基酚烷基化物。此类稳定剂优选以基于粘合剂组合物总重为 0.1 重量份或更高,优选 0.5 重量份或更高和更优选 0.8 重量份或更高的量使用。此类稳定剂以基于粘合剂组合物总重为 5.0 重量份或更低,更优选 2.0 重量份或更低和最优选 1.4 重量份或更低的量使用。

任选地,粘合剂组合物进一步可包括触变剂。此类触变剂对于本技术领域那些熟练人员来说是众所周知的并包括氢,石灰石,滑石,氧化锌,氧化硫,碳酸钙,珍珠岩,板岩粉,盐(氯化钠)和环糊精。触变剂以足以得到所需流变性能的量加入到组合物的粘合剂中。优选地,触变剂的存在量基于粘合剂组合物重量为 0 重量份或更高,优选 1 重量份或更高。优选地,任选的触变剂的存在量基于粘合剂组合物重量 10 重量份或更低,和更优选 2 重量份或更低。

粘合剂组合物进一步可包括一种或多种多异氰酸酯。可以存在的多异

氰酸酯是前面描述的那些。

常常在粘合剂组合物中使用的其它组分也可用于本发明的粘合剂组合物中。此类物质对于本技术领域中的熟练人员来说是众所周知的并包括紫外线稳定剂和抗氧化剂。

这里所使用的所有相对于粘合剂组合物的组分的重量份数是以 100 重量份粘合剂组合物为基础计。

本发明的粘合剂组合物可通过使用本技术领域中的众所周知的装置共混各组分来配制。一般来说，各组分在合适的混合机中共混。这一共混优选是在没有氧和大气水分存在下在惰性气氛中进行的，以防止过早的反应。有利的是向用于制备含异氰酸酯的预聚物的反应混合物中添加任何增塑剂，以使该混合物能够容易地被混合和处理。此外，在共混所有组分的过程中能够添加增塑剂。一旦配制好粘合剂组合物，将它包装在合适的容器中，保护它不受大气水分和氧的影响。与大气水分和氧接触将导致含有异氰酸酯基的聚氨酯预聚物发生过早的交联。

包封的固化剂颗粒能够在生产的不同阶段使用不同的方法共混或混合到粘合剂配方中。包封的固化剂颗粒能够在其合成之后共混到预聚物中。共混了包封的固化剂颗粒的这一预聚物然后用来配混到粘合剂中。包封的固化剂颗粒也能够配混阶段之后直接共混到粘合剂中。一旦在混合或共混装置中完成填料的混合和润湿周期，加入包封的固化剂颗粒以获得良好的分散。包封的固化剂颗粒然后在填充和包装阶段中干法共挤出到包装材料内或与预聚物以淤浆的形式直接共挤出到包装材料内。

本发明的粘合剂组合物用来将多孔和非孔基底粘结在一起。粘合剂组合物被施涂于基底上，然后在第一基底上的粘合剂与第二基底接触。在优选的实施方案中，将要涂覆粘合剂的表面在涂覆之前清洁和涂底漆，参见例如 US 专利 4,525,511，3,707,521 和 3,779,794。一般来说，本发明的粘合剂是在大气水分存在下在室温下涂覆。暴露于大气水分中足以使粘合剂固化。通过添加包封的固化剂颗粒能够加速固化。借助于对流热或微波加热，对固化粘合剂施以热量可进一步促进固化。本发明的粘合剂优选配制后可提供 6 分钟或更多、更优选 10 分钟或更多的工作时间。优选地，工作时间是 15 分钟或更少和更优选 12 分钟或更少。

在使用包封固化剂的实施方案中，在本发明的粘合剂施用过程中，将颗粒破碎以释放出固化剂来促进粘合剂的固化。颗粒的破碎可在粘合剂施

用过程中通过加热, 剪切力, 超声波或微波来实施。在许多实施方案中, 分配装置装有必要的破碎颗粒的装置。分配装置可以装有加热元件, 剪切颗粒或施加超声波或微波的器具。在一个优选的实施方案中, 粘合剂受迫通过一筛子, 筛子的最小点小于最小的颗粒。在这一实施方案中, 优选筛子具有长狭缝, 该长狭缝具有面对待挤出粘合剂的较大开孔和面对分配喷嘴的较小开孔, 其中最小的开孔小于最小的颗粒和较大的开孔大于最大的颗粒。这一设计减少了因让含有颗粒的粘合剂受迫通过筛子所产生的压降。

粘合剂组合物优选用来将玻璃粘结于其它的基底如金属或塑料上。在优选的实施方案中, 第一基底是玻璃窗和第二基底是窗框。在另一优选的实施方案中, 第一基底是玻璃窗和第二基底是汽车的窗框。

本发明的粘合剂组合物优选在施涂于基底上达 60 分钟后显示搭接剪切强度为 30psi(206kPa)或更高, 更优选 60psi(412kPa)或更高和最优选 80psi(548kPa)或更高。搭接剪切强度是根据 ASTM D-3163 测定的。本发明的固化的粘合剂组合物优选显示由 ASTM D-638-91 测得的伸长率为 200%或更高, 更优选 300%或更高, 和最优选高于 600%。伸长率优选是 700%或 700%以下。

这里所述的粘度是根据 1996 年 7 月 18 日公开的 WO96/21688 中公开的操作程序来测定的, 参见第 12 页第 24 - 30 行。

这里所述的分子量是指重均分子量并且是根据 1996 年 7 月 18 日公开的 WO96/21688 中公开的操作程序来测定的, 参见第 12 页第 31 - 第 13 页第 2 行。

对于聚氨酯预聚物, 平均异氰酸酯官能度是根据 1996 年 7 月 18 日公开的 WO96/21688 中公开的操作程序来测定的, 参见第 13 页第 3-17 行。

具体的实施方式

实施例

下面的实施例用来说明本发明, 但不应认为限定了本发明的范围。所有的份数和百分数都是按重量计。

预聚物实施例 1 - 6 的制备

通过将 545.52g 以商品名 “PPG® 2025” 购自 PPG 公司的、平均分子量为 2000 的聚氧化丙烯二醇与 790.56g 以商品名 “POLY G® 85-36” 购自 Olin Chemical 的、平均分子量为 4500 的聚氧化丙烯三醇混合制得低支化度的聚醚聚氨酯型预聚物。混合是在反应器中进行的, 与此同时将混合物加热至 55 °C。将 240.9g 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和 0.25g 辛酸亚

锡加入到混合物中。混合物反应 1 小时。将 788.16g 增塑剂邻苯二甲酸二烷基酯加入到混合物中，混合继续进行 1 小时。

粘合剂组合物实施例 1 - 6 的制备

通过在行星式混合机中放置预先制备的预聚物，将混合物脱气 20 分钟，制备粘合剂组合物。将炭黑和粘土加入到混合机中，混合操作在真空下继续进行 20 分钟。二吗啉代二乙基醚(DMDEE)作为催化剂被加入到混合物中，另外混合 20 分钟。包封的固化剂被随意地分散于粘合剂组合物中。将粘合剂组合物包装在管中。所制得的粘合剂组合物的组分和组分用量列于表 I 中。在实施例 1 中，没有使用包封的固化剂。在实施例 2 和实施例 3 中，包封的固化剂为以 50wt% 的量包封在 45wt% BolerTM 1426 链烷烃蜡、45wt% Piccolyte 5-115 烃树脂和 10wt% Epolene C-16 聚乙烯的混合物中的水。在实施例 4 - 6 中，包封的固化剂是二甘醇和氨基甲酸乙酯双噁唑烷(购自 BASF 公司的 Hardener OZ)的 50:50 混合物，以 35wt% 的总量存在于包封的固化剂颗粒中，其中涂覆材料如上所述。

表 I

粘合剂组合物实施例	1 [*] (g)	2 (g)	3 (g)	4 (g)	5 (g)	6 (g)
预聚物	648.38	648.38	324.19	778.05	648.38	713.21
炭黑	255.96	255.96	127.98	307.15	255.96	281.55
粘土	72	72	36	86.4	72	79.2
二吗啉代二乙基醚	2.28	2.28	1.14	2.73	2.28	2.5
包封的固化剂	0	55	55	66	110	242

*对比例

根据下面所描述的方法试验粘合剂的工作时间和结皮时间(skinning time)和根据 ASTM D-3163 测定搭接剪切强度。由以下操作程序测定结皮时间。将 1/4 英寸 × 1/4 英寸(6.35 × 6.35mm)的粘合剂珠粒分配在防粘纸上。每隔 2 分钟，将压舌器轻微地压在珠粒的表面上。在加压之后在压舌器上没有粘合剂残余物的最早时间被记录为结皮时间。为了测定工作时间，如上所述放在防粘纸上的珠粒每分钟用压舌器压至其一半的尺寸。沉积后珠粒不再因压舌器的压力而沾污时的时间是工作时间的上限。结果列于表 II 中。

表 II

	1*	2	3	4	5	6
包封的固化剂的 wt%	0	0.5	1.0	0.5	1.0	2.0
固化剂在包封的颗粒中的 wt%	0	50	50	35	35	35
工作时间 (分钟)	20	8	5	13	9	5
结皮时间	15	6	4	8	6	2
搭接剪切强度 psi	9 (61.7)	20 (137)	11.31 (212)	18 (123)	20 (137)	26 (178)
60 分钟 psi(kPa)	19 (130)	41 (281)	52 (356)	47 (322)	61 (418)	70 (480)
90 分钟 psi(kPa)	28 (192)	52 (356)	71 (486)	81 (555)	108 (740)	131 (897)

*对比例

预聚物的制备 - 实施例 7 - 10

通过将 651.5g 平均分子量为 2,000 的聚氧化丙烯二醇与 947.2g 平均分子量为 4,500 的聚氧化丙烯三醇和 480g 平均分子量为 5,400 的苯乙烯 丙烯腈分散的聚氧化丙烯三醇混合制备聚醚聚氨酯型预聚物。通过将混合物加热至 48 °C 在反应器中进行混合操作。向混合物中加入 320g 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和 0.17g 辛酸亚锡。整个混合物然后反应 1 小时。最后, 800g 增塑剂邻苯二甲酸二烷基酯被加入到混合物中, 混合继续进行 1 小时。

粘合剂组合物实施例 7 - 10 的制备

通过如下制备粘合剂组合物: 在行星式混合机中使用 1127g 这一实施例的预聚物, 脱气 20 分钟, 将 376g 炭黑和 96g 粘土加入到混合机中并在真空下混合 20 分钟。最后, 将 8g 二吗啉代二乙基醚(DMDEE)和 4g 辛酸铋(BiO)作为催化剂加入到混合物中并混合另外 20 分钟, 然后包装在管中。

使用表 III 中所述的组分和量, 按以上所述制备额外的聚氨酯预聚物和粘合剂组合物。

表 III

预聚物 组分/实施例	7	8	9	10 [*]
	(g)	(g)	(g)	(g)
聚氧化丙烯二醇 ¹	651/5	320	640	363.68 ⁴
聚氧化丙烯三醇 ²	947.2	384	768	527.05 ⁵
分散在聚氧化丙烯三醇 中的 SAN ³	480	288	576	0
二苯基甲烷-4,4'-二异氰 酸酯	320	176	320	160.0
辛酸亚锡	0.17	0.08	0.17	0.17
邻苯二甲酸二烷基酯	800	432	896	525.44
粘合剂组合物				
预聚物	1127	564	1127	270.16
炭黑	376	188	376	136.65
粘土	96	48	96	
二吗啉代二乙基醚	8	8	8	0.95
辛酸铋	4	4	4	
增塑剂		8	8	

*对比例

¹ 2000 分子量 - 以商品名 PolyG® 55-56 购自 Olin Chemical

² 4500 分子量 - 以商品名 TPE4542 购自 BASF

³ 5400 分子量 - 以商品名 994LV 购自 BSAF

⁴ 以商品名 PPG 2025 购自 PPG 公司的、MW 为 2000 的聚氧化丙烯二醇

⁵ 以商品名 Poly G85-36 购自 Olin Chemical 的、分子量为 4500 的聚氧化丙烯三醇

在实施例 10 中, 在添加多异氰酸酯和催化剂之前反应混合物被加热至 55 °C。

按照以上所述对实施例 7 - 10 的粘合剂测试结皮时间和搭接剪切强度。结果列于表 IV 中。

表 IV

粘合剂	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10*
% B.O.	0.23	0.23	0.47	0.00
% DMDEE	0.47	0.47	0.47	0.3
% 增塑剂	0.47	0.47	0.00	0.00
工作时间	10.5	13	10	20
搭接剪切强度 30 分钟 psi(kPa)	12 (82.2)	17.3 (119)	11 (75.4)	2.5 (17.1)
分钟 psi(kPa)				
60 分钟 psi(kPa)	32.5 (223)	37.3 (256)	40 (274)	15 (102)
90 分钟 psi(kPa)	91.5 (627)	78.3 (536)	85.7 (587)	40 (274)

*对比例

实施例 7 和实施例 10 的对比说明与没有苯乙烯-丙烯腈共聚物的三醇相比, 使用分散于三醇中的苯乙烯-丙烯腈共聚物导致较低的结皮时间和在 30、60 和 90 分钟时较高的搭接剪切强度。

实施例 11

预聚物的制备

通过将 609.6g 平均分子量为 2000 的聚氧化丙烯二醇与 862.5g 平均分子量为 4500 的聚氧化丙烯三醇和 435g 平均分子量为 5400 的苯乙烯-丙烯腈共聚物分散的聚氧化丙烯三醇进行混合制备聚醚聚氨酯型预聚物。通过将混合物加热至 48 °C 在反应器中进行混合。向混合物中加入 315g 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和 0.15g 辛酸亚锡。整个反应混合物然后反应 1 小时。最后, 将 735.6g 增塑剂邻苯二甲酸二烷基酯加入到混合物中, 混合继续进行 1 小时。

粘合剂组合物的制备

按以下制备粘合剂组合物: 在行星式混合机中使用 2432.5g 以上配方的预聚物并在真空下脱气 20 分钟。将 815.5g 炭黑和 210g 粘土加入到混合机中并在真空下混合 30 分钟。最后, 将 17.5g 二吗啉代二乙基醚(DMDEE)和 7g 辛酸铋(BiO)作为催化剂加入到混合物中并继续混合另外 20 分钟。

通过将 498g 以上实施例中所所述的粘合剂与 2g 包封的固化剂混合制备

带有包封的固化剂的粘合剂组合物。固化剂的组成为 20% 二甘醇和 80% 双噁唑烷(Hardener OZ)。包封的固化剂具有固化剂量为 31%和壳物质为 69%，平均粒度分布在 1000 – 2000 微米范围内。壳物质是与实施例 1 – 6 中所使用的同样的壳物质。

以上粘合剂的使用性能

工作时间	12 分钟
结皮时间	8 分钟
搭接剪切强度	
30 分钟	24psi(165kPa)
60 分钟	80psi(551kPa)
90 分钟	107psi(737kPa)